

BEST AVAILABLE COPY

Family list

1 family member for:

JP10060331

Derived from 1 application.

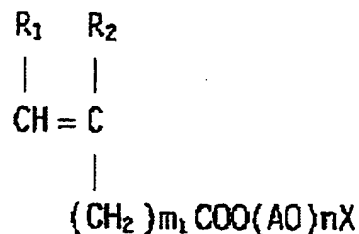
1 PRODUCTION OF INK FOR INK JET RECORDING

Publication info: JP10060331 A - 1998-03-03

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10060331
PUBLICATION DATE : 03-03-98
APPLICATION DATE : 13-08-96
APPLICATION NUMBER : 08213535

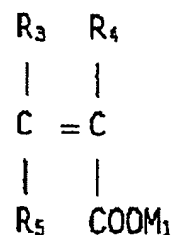


APPLICANT : KAO CORP;

INVENTOR : AIDA KENJI;

INT.CL. : C09D 11/00 C09D 11/02

TITLE : PRODUCTION OF INK FOR INK JET
RECORDING



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a process for producing an ink for ink jet recording whereby a pigment can be dispersed with an improved dispersibility into particles with uniform particle sizes by subjecting a pigment dispersion to ultrasonic treatment at specified output and frequency.

SOLUTION: A pigment dispersion contg. a pigment, a polymeric dispersant, a water-soluble solvent, and water is subjected to ultrasonic treatment at an output of 250-3,000W and a frequency of 20-50kHz to disperse the pigment. The polymeric dispersant used id pref. a (meth)acrylic acid deriv. copolymer, esp, one obtd. by copolymerizing a monomer represented by formula I (R_1 and R_2 are each H or lower alkyl; m_1 is 0-2; AO is 2-3C oxyalkylene; n is 1-300; and X is H or lower alkyl) and a monomer (including its acid anhydride) represented by formula II [R_3 to R_5 are each H, lower alkyl, or $(CH_2)_{m_2}COOM_2$ (wherein M_1 and M_2 are each H, an alkali or alkaline earth metal, ammonium, or an amine, and m_2 is 0-2)].

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

特開平10-60331

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. °

C09D 11/00

11/02

識別記号

PSZ

PTG

F I

C09D 11/00

11/02

PSZ

PTG

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平8-213535

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月13日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 石井 萬壽亀

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 佐久間 正

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 柳 秀樹

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料の分散性が向上し、且つ粒径が均一となるように顔料を分散させることのできるインクジェット記録用インクの製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録用インクの製造方法は、顔料、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水を含む顔料分散体を、250～3000Wの出力及び20～50kHzの周波数の条件下にて超音波処理工程に付して、該顔料を分散させることを特徴とする。

工程(1)
高分子分散剤、水溶性溶剤
及び水をディゾルバーで攪拌

工程(2)
顔料を添加しディゾルバー
で更に攪拌(予備分散)

工程(3)
顔料分散物を超音波処理
出力 : 250 ~ 3000W
周波数 : 20 ~ 50 kHz

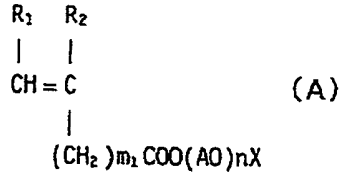
工程(4)
顔料分散物を所定濃度に
希釈

インク

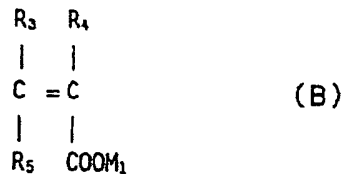
【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水を含む顔料分散物を、250～3000Wの出力及び20～50kHzの周波数の条件下にて超音波処理工程に付して、該顔料を分散させることを特徴とするインクジェット記録用インクの製造方法。

【請求項2】 上記高分子分散剤が、(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体である、請求項1記載のインクジェ



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子又は低級アルキル基を示し同一又は異なってもよく、 m_1 は0～2の整数を示し、AOは炭素数2～3のオキシアルキレン基を示し、 n は1～300の整数を示し、 X は水素原子又は低級アルキル基を示す。)



(式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は水素原子、低級アルキル基又は $(CH_2)_{m_2} COOM_2$ を示し同一又は異なってもよく、 M_1 及び M_2 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンを示し同一又は異なってもよく、 m_2 は0～2の整数を示す。また、一般式(B)においては、その酐無水物も含む。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録用インクの製造方法に関し、更に詳しくは、顔料の分散性が向上し、且つ粒径が均一となるように顔料を分散させることのできるインクジェット記録用インクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 インク 40
ジェット記録用の水系顔料インクは、一般に、水やアルコール類等の水性液媒体中に顔料及び分散剤等を予備分散させた顔料分散物を調製したのち、該顔料分散物をロールミルやサンドミル等の機械的分散機を用いて所定の程度にまで分散させる分散工程を行い、次いで所定の濃度に希釈することにより調製されている。

【0003】 しかしながら、機械的分散機を用いる上記分散工程においては、インク中に粒径の大きな顔料がいつまでも潰れずに残る傾向にあり、粒径のそろった顔料を得ることは容易ではなかった。また、顔料自体の分散 50

ット記録用インクの製造方法。

【請求項3】 上記高分子分散剤が、下記一般式(A)で表される単量体(a)と、下記一般式(B)で表される単量体(b)とを重合して得られる共重合体である、請求項2記載のインクジェット記録用インクの製造方法。

【化1】

性も決して満足できる程度のもとはいえなかった。このような顔料の粒径の不均一性や低分散性は、上記インクをインクジェット記録用インクとして用いる場合に大きな問題となる。

【0004】 従って、本発明の目的は、顔料の分散性が向上し、且つ粒径が均一となるように顔料を分散させることのできるインクジェット記録用インクの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、顔料分散物の分散を機械的分散によらず、特定範囲の出力及び周波数の条件下における超音波を用いて行うことにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0006】 本発明は、上記知見に基づきなされたもので、顔料、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水を含む顔料分散物を、250～3000Wの出力及び20～50kHzの周波数の条件下にて超音波処理工程に付して、該顔料を分散させることを特徴とするインクジェット記録

用インクの製造方法を提供することにより上記目的を達成したものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット記録用インクの製造方法の好ましい一実施形態を図面を参照して説明する。ここで、図1は、本発明のインクジェット記録用インクの製造方法の一実施形態のプロセスを表すフローチャートである。

【0008】図1に示す実施形態の製造方法は、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水をディソルバーで攪拌する工程(1)、顔料を添加しディソルバーで更に攪拌(予備分散)する工程(2)、予備分散により得られた顔料分散物を所定の条件下の超音波処理工程に付して顔料を分散させる工程(3)、及び上記顔料分散物を所定の濃度に希釈する工程(4)を具備している。以下、これらの工程についてそれぞれ説明する。

【0009】上記工程(1)においては、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水をディソルバーで攪拌する。この場合、該高分子分散剤と、水溶性溶剤及び水の合計量との重量比は該高分子分散剤の溶解性と、高分子分散剤、水溶性溶剤及び水の混合物の出来上がり粘性(粘性が高いと容易に気泡が混入し、脱泡しづらくなる)との点から、前者：後者＝30：70～1：99とすることが好ましく、15：85～5：95とすることが更に好ましい。また、攪拌時間は、上記高分子分散剤が完全溶解するのに十分な時間であればよい。該高分子分散剤の溶解性は溶解温度に依存するが、通常の気温下では攪拌時間は10～60分であることが好ましく、15～45分であることが更に好ましい。

【0010】上記工程(2)においては、上記工程(1)で得られた高分子分散剤、水溶性溶剤及び水との混合物に、顔料を添加しディソルバーで更に攪拌(予備分散)する。この場合、顔料の配合量は、攪拌後の予備分散物の粘度を考慮して、水溶性溶剤及び水の合計量との重量比で、顔料：水溶性溶剤及び水の合計量＝20：80～2：98とすることが好ましく、10：90～2：98とすることが更に好ましい。また、攪拌時間は、顔料表面への分散剤の浸透時間を考慮し、また吸着に平衡状態が考えられることから、30～120分であることが好ましく、30～60分であることが更に好ましい。本工程において得られた顔料分散物における顔料の濃度は、印字濃度に代表されるインクとしての諸々の印字品質、及び後工程の操作性の点から2～20重量%であることが好ましく、2～10重量%であることが更に好ましい。

【0011】上記工程(3)においては、上記工程(2)での予備分散で得られた顔料分散物中の顔料粒子を、超音波処理装置を用いて分散させる。上述の通り、機械的分散機を用いて顔料粒子の分散を行うと、インク中に粒径の大きな顔料がいつまでも潰れずに残る傾向に

あり、粒径のそろった顔料を得ることは容易ではなかったが、本発明に従い顔料粒子の分散を超音波処理により行うことにより、粒径の大きな顔料がいつまでも残るといったことが無くなり、顔料粒子の粒径も均一なものとなる。また、得られるインクにおける顔料の分散が非常に良好になり、また、顔料の粒径分布の再現性に優れたものとなる。

【0012】上記工程(3)における超音波処理の条件は、250～3000Wの出力及び20～50kHzの周波数とする。上記超音波処理における出力が250Wに満たないと分散の進行が遅くなり、顔料の分散に長時間を要するばかりか、粗大分子が分散せず粒径分布が広くなり、3000Wを超えると分散にとっては良好な結果となるが、インクの温度制御が困難になったり、これに因るインク物性の変化などの悪影響が出る。上記出力は300～2500Wであることが好ましく、500～2000Wであることが更に好ましい。また、上記超音波処理における周波数は、通常の超音波処理において用いられる周波数よりも高いものであり、該周波数が20kHzに満たないとやはり先にも述べた通り分散が進行せずに、粒径分布が不安定になりやすい傾向にあり、50kHzを超えると顔料の再凝集が起こりやはり分散が不安定になり、所望の粒径分布が得られなくなる。

【0013】上記工程(3)における超音波処理の印加エネルギーは、上記顔料分散物における顔料の種類等に依存するが、0.1～100W/kgであることが好ましく、1～50W/kgであることが更に好ましい。超音波処理の印加エネルギーが0.1W/kgに満たないと特に粗大分子の分散が充分に進行せず、粒径分布が広くなることがあり、100W/kgを超えると顔料の分散の進行よりも液温度の上昇が激しくなり、インク物性、及び粒径分布が目標よりずれることがあるので上記範囲内とすることが好ましい。

【0014】上記工程(3)における超音波処理は、顔料粒子の分散性を高めるために、所定の出力、周波数及び印加エネルギーにて1回の工程を行い、これを複数回繰り返してもよい。

【0015】上記工程(4)においては、上記工程(3)において顔料粒子が分散された顔料分散物を所定の濃度に希釈してインクを得る。斯かる希釈により、各成分の濃度を最終的なインクの濃度とする。希釈は、所定量の上記顔料分散物を、少なくとも所定量の高分子分散剤、水溶性溶剤及び水と混合することにより行うことが好ましい。

【0016】本発明の製造方法は、上記実施形態に制限されず、本発明の趣旨を逸脱しない限り種々の変更形態が可能である。例えば、本発明の製造方法においては、超音波処理工程は上記工程(3)において行うことが最も効果的であるが、上記工程(3)以外の工程において、又は上記工程(3)及び他の工程において超音波処

理を行ってもよい。また、上記実施形態の製造方法においては、超音波処理工程に加えてロールミルやサンドミル等の機械的分散機を併用した分散工程を行ってもよい。また、上記実施形態の製造方法においては、上記工程(4)の後に、インクを遠心分離機で遠心分離(例えば、2500G、20分間)することも好ましい。斯かる遠心分離によって好ましくは2 μ m以上、更に好ましくは1 μ m以上の粒子が除去され、目詰まりのないインクが得られるので好ましい。また、上記実施形態の製造方法においては、上述の成分に加えて必要に応じて後述する各種成分を添加してインクを製造してもよい。例えば、上記工程(1)においては、高分子分散剤及び水溶性溶剤に加えて、アニオン界面活性剤等の界面活性剤やpH調整剤等を、水と共に攪拌してもよい。

【0017】次に、本発明の製造方法によって製造されるインクに用いられる各種成分について説明する。

【0018】上記インクにおける水(望ましくはイオン交換水)は、媒体として用いられるものであり、インク中に70~98重量%配合されることが好ましく、85~95重量%配合されることが更に好ましい。

【0019】上記水溶性溶剤は、湿潤剤ないし保湿剤としての機能を有するものであればその種類に特に制限は無く、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類、アセテート類；チオジグリコール；N-メチル-2-ピロリドン；1,3-ジメチルイミダゾリジノン；トリエタノールアミン；ホルムアミド；ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシドの一種又は二種以上を使用することができる。上記水溶性溶剤はインク中に0.1~30重量%配合されることが好ましく、0.1~15重量%配合されることが更に好ましい。

【0020】上記顔料は、その種類に特に制限は無く、例えば、カーボンブラック；C. I. ピグメント・イエロー1、5、12、14、17、24、42、53、83、95、97、98及び100；C. I. ピグメント・レッド1、3、4、5、17、22、31、48、49、53、63、64、81：1、88及び101；C. I. ピグメント・ブルー1、15、16、27、28、29、56、60及び63並びに；C. I. ピグメ

ント・ブラック1及び11等を用いることができ、特に、カーボンブラックを用いることが好ましい。上記顔料は、インク中に1~15重量%配合されることが好ましく、2~10重量%配合されることが更に好ましい。該顔料の配合量が1重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、15重量%を超えて使用しても印字濃度の大幅な向上が図れないので、上記範囲内とすることが好ましい。また、上記顔料は、インクの保存安定性向上の点から、その平均粒径が0.05~3 μ mであることが好ましく、0.05~1 μ mであることが更に好ましい。

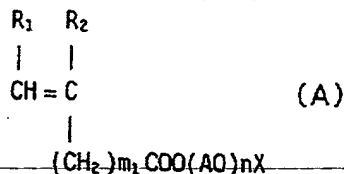
【0021】本発明の製造方法で製造されたインクを用いて減法混色法によりカラー印刷を行う場合には、黒色、イエロー、マゼンタ、及びシアンそれぞれの顔料を含有する4種類のインクからなる水系顔料インクセットを用いることが好ましい。この場合、黒色顔料としてカーボンブラックを用い、イエロー顔料としてC. I. ピグメント・イエロー17及び83から選ばれる顔料を用い、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメント・レッド48：3、83及び122から選ばれる顔料を用い、シアン顔料としてC. I. ピグメント・ブルー15：3を用いると、色再現性が向上するので好ましい。

【0022】上記高分子分散剤としては、インク中における顔料の分散性を向上させ得るものが用いられる。該高分子分散剤としては、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコキシド、アルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合物塩、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合物塩、スチレン-マレイン酸共重合物塩、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合物塩、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、ポリリン酸等の陰イオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレングリコール等の非イオン性高分子等を用いることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

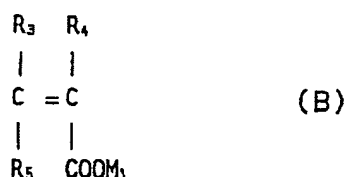
【0023】特に上記高分子分散剤として、(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体を用いると、上記工程(3)における顔料の分散性が一層向上し、顔料の粒径分布の再現性が一層向上し、更にインクの長期間保存安定性が向上するので好ましい。該(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体は、アクリル酸若しくはメタアクリル酸又はその誘導体のみが共重合成分として用いられているものであってもよく、或いはアクリル酸若しくはメタアクリル酸又はその誘導体と、重合性を有する単量体とが共重合成分として用いられているものであってもよい。(メタ)アクリル酸の誘導体としては、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩若しくはアミン塩及びエステル、並びに二重結合炭素に結合する水素

原子が各種官能基（例えばカルボキシル基やカルボキシアルキル基）で置換された化合物（例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びフマル酸）等が挙げられる。特に、立体障害性を発現し得る程度の鎖長の側鎖を上記共重合体に導入し得る（メタ）アクリル酸の誘導体が好ましい。

【0024】（メタ）アクリル酸誘導体の共重合体とし



（式中、 R_1 及び R_2 は水素原子又は低級アルキル基を示し同一又は異なってもよく、 m_1 は0～2の整数を示し、AOは炭素数2～3のオキシアルキレン基を示し、 n は1～300の整数を示し、 X は水素原子又は低級アルキル基を示す。）



（式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は水素原子、低級アルキル基又は $(CH_2)_{m_2} COOM_2$ を示し同一又は異なってもよく、 M_1 及び M_2 は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアミンを示し同一又は異なってもよく、 m_2 は0～2の整数を示す。また、一般式（B）においては、その酸無水物も含む。）

【0026】上記共重合体（I）について詳述すると、上記一般式（A）において、 R_1 及び R_2 は、上述の通り水素原子又は低級アルキル基（好ましくはC1～C3）を示し、同一でも異なってもよい。特に、 R_1 及び R_2 が両方とも水素原子であるか又は R_1 が水素原子で R_2 がメチル基であることが好ましい。 m_1 は、0～2の整数を示し、好ましくは0又は1である。AOは、炭素数2～3のオキシアルキレン基（即ち、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基）を示し、好ましくはオキシエチレン基である。 n は1～300の整数を示し、好ましくは2～150の整数であり、更に好ましくは4～130の整数である。 n が0であると分散安定性を十分発揮できず、 n が300を超えるとインクの粘度が上昇し、例えばインクジェットプリンタに用いた場合に吐出挙動に悪影響を及ぼすことがある。 X は水素原子又は低級アルキル基（好ましくはC1～C5）を示し、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

【0027】上記一般式（A）で表される化合物として好ましいものの具体例としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリ

て特に好ましく用いられるものは、下記一般式（A）で表される単量体（a）と、下記一般式（B）で表される単量体（b）とを重合して得られる共重合体〔以下、この共重合体を「共重合体（I）」という〕である。

【0025】

【化2】

コール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロボキシポリエチレングリコール、プロボキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素（酸化）反応物とのエステル化物や、アクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素（酸化）反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。上記一般式（A）で表される化合物において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの双方を付加させる場合には、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。この場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの付加モル比（前者：後者）は、10：90～90：10であることが望ましく、10：90～60：40であることが更に望ましい。

【0028】上記一般式（B）で表される化合物としては、不飽和モノカルボン酸及びその塩並びに不飽和ジカルボン酸及びその塩が挙げられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸並びにこれらの金属

塩や、不飽和ジカルボン酸系単量体であるマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びフマル酸並びにこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩並びにこれらの酸無水物である無水マレイン酸、無水イタコン酸及び無水シトラコン酸が挙げられる。

【0029】上記共重合体(I)においては、上記単量体(a)及び(b)のモル比〔単量体(a)/単量体(b)〕が0.1/100~100/100であることが好ましく、1/100~70/100であることが更に好ましい。該単量体(a)の比率がこれよりも小さいと分散保存安定性が損なわれ、該単量体(a)の比率がこれよりも大きいと水に対する溶解性が低下して分散性が低下する虞れがある。即ち、該単量体(a)及び(b)のモル比をかか範囲内とすることにより、分散性に優れかつ分散保存安定性に優れた高分子分散剤となるので好ましい。

【0030】上記共重合体(I)においては、その高分子分散剤としての機能を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体を共重合成分として更に用いてもよい。該単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、スチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0031】上記単量体(a)及び(b)の共重合様式は、ランダム共重合、ブロック共重合、交互共重合、グラフト共重合の共重合様式をとることができ、得られる共重合体(I)の高分子分散剤としての機能を損なわない限り特に制限されない。

【0032】上記共重合体(I)は、高分子量になると増粘して取り扱い性に劣ること及びインクにした時にインクの粘度が上昇しインクの性能を低下させるという虞れがあることからその重量平均分子量が5000~20万であることが望ましく、5000~7万であることが更に望ましい。

【0033】特に、上記共重合体(I)の中でも、分散性及び分散物の保存安定性の点から、1分子当たりオキシアルキレン基を好ましくは1~300個、更に好ましくは2~150個、一層好ましくは4~130個導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体〔特に、(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステル又はアルコキシポリアルキレングリコールエステル〕と(メタ)アクリル酸系単量体とを重合して得られる共重合体を用いることが望ましい。

【0034】上記共重合体(I)の調製方法は、該共重合体(I)の高分子分散剤としての機能を損なわない限り特に制限されず、従来公知の調製方法が用いられる。調製方法の具体例としては、特開平7-223852号公報の第4欄42行~第5欄11行に記載の方法等が挙げられる。

【0035】上記高分子分散剤として(メタ)アクリル

酸誘導体の共重合体、特に上記共重合体(I)を用いることにより上記工程(3)における顔料の分散性が特に向上する理由は定かではないが、下記の通りであると推察される。即ち、上記共重合体(I)はインク中において、その分子中における電荷を有する部位(例えばカルボニル部位)が顔料表面に吸着すると共に側鎖のポリオキシアルキレン基が外方に向けた状態で該顔料の表面を取り囲んでいる。該ポリオキシアルキレン基は鎖長が長く立体障害性が高いので、顔料同士の凝集が該ポリオキシアルキレン基によって阻害される。その結果、上記工程(3)における顔料の分散性や保存安定性が向上すると考えられる。上記ポリオキシアルキレン基による立体障害性は、インクのpHが高い場合に特に顕著に発現するので、後述するようにインクのpHを高い領域に設定することが好ましい。

【0036】上記高分子分散剤は、インク中に0.05~10重量%配合されることが好ましい。該高分子分散剤の配合量が0.05重量%に満たないと顔料を十分に安定させるだけの配合量に達していないので保存安定性に欠けることがあり、10重量%を超えると分散性や保存安定性がそれ以上向上しないばかりかインクの粘度を上昇させてしまうことがある。該高分子分散剤の配合量は、0.1~4重量%であることが更に好ましく、0.5~3重量%であることが一層好ましい。

【0037】本発明の製造方法で製造されるインクには、上記成分に加えて以下に述べる成分を必要に応じて配合することもできる。

【0038】上記インクにおいては、上記高分子分散剤と共に分散性向上剤を併用することが上記工程(3)における顔料の分散性の向上の点から好ましい。該分散性向上剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。該界面活性剤は全体として、インク中に0.004~5重量%配合されることが好ましく、0.05~3重量%配合されることが更に好ましい。

【0039】上記アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸エステル塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤や、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等を用いることができる。好ましく用いられるアニオン界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸塩(とりわけ直鎖アルキルのもの)、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩(とりわけ第2級アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩)、ア

ルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩（とりわけポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩）、アルキルリン酸塩（とりわけモノアルキルのもの）、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤であり、特に好ましくは、アルキルベンゼンスルホン酸塩（とりわけ直鎖アルキルのもの）、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩（とりわけポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩）、及びアルキル硫酸エステル塩である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0040】上記カチオン界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、及びホスフォニウム塩等を用いることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0041】上記ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル及びアルキル（ポリ）グリコキッドよりなる群から選ばれる界面活性剤等を用いることができる。好ましく用いられるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルより選ばれる界面活性剤等である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0042】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型化合物、ベタイン型化合物等を用いることができる。

【0043】特に、上記界面活性剤を用いる場合には、アニオン界面活性剤を用いるか、又はアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤とを併用し、両者の配合量をそれぞれ0.01～5重量%（特に0.01～3重量%、とりわけ0.05～2重量%）とし、且つ両者の配合比を該アニオン界面活性剤：該ノニオン界面活性剤＝100：1～1：100（特に90：1～1：70、とりわけ70：1～1：50）の重量比となるように用いることが、印刷像の印字濃度、及び長期間保存下での分散安定性の向上の点から好ましい。

【0044】また、上記界面活性剤としてアニオン界面活性剤を用いる場合には、上記高分子分散剤と該アニオン界面活性剤とは、両者の配合比が該高分子分散剤：該アニオン界面活性剤＝1：2～30：1の重量比で用いられることが好ましい。該高分子分散剤の配合量が上記範囲を超えて多くなると、該高分子分散剤の顔料に対する濡れ性が不足し、分散性が低下することがある。一方、該アニオン界面活性剤の配合量が上記範囲を超えて

多くなると、インクの泡立ち性が増大し取り扱い性に劣ることがある。両者の配合比は、該高分子分散剤：該アニオン界面活性剤＝1：1～15：1であることが更に好ましく、1：1～10：1であることが一層好ましい。

【0045】上記インクにおいては、インクの記録紙への浸透性の向上と裏抜け（記録紙への裏側へのインクのしみ出し）防止とのバランスを図るために、ポリプロピレングリコールを配合することが好ましい。ポリプロピレングリコールは、その分子量が400～3000であることが好ましく、400～2000であることが更に好ましい。ポリプロピレングリコールは、インク中に0.01～3重量%配合されることが好ましく、0.01～1重量%配合されることが更に好ましい。

【0046】また、インクの乾燥性を向上させるために、脂肪族一価アルコールを配合することが好ましい。該脂肪族一価アルコールとしては、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、及び2-プロピルアルコールのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましく、1-プロピルアルコールを用いることが特に好ましい。該脂肪族一価アルコールは、インク中に好ましくは0.01～10重量%配合され、更に好ましくは0.1～8重量%配合される。特に、該脂肪族一価アルコールの配合量を、上記高分子分散剤の配合量との関係において、両者の配合比が該高分子分散剤：該脂肪族一価アルコール＝1：10～1：1となるように調整することにより、インクの乾燥性が一層向上する。

【0047】更に、インクの間欠吐出性を向上させるために、分子量が400～3500（特に、400～2000）であるポリエチレングリコールジサルフェート塩を配合することもできる。該ポリエチレングリコールジサルフェート塩は、インク中に0.01～3重量%配合されることが好ましく、0.01～1重量%配合されることが更に好ましい。

【0048】同様に、間欠吐出性を向上させるために、インクに糖類を配合することもできる。該糖類としては、D-グルコース、フルクトース、マルトース及びサッカロースのうちの一種又は二種以上を用いることが好ましく、サッカロースを用いることが特に好ましい。該糖類は、インク中に好ましくは0.1～5重量%配合され、更に好ましくは0.1～3重量%配合される。特に、該糖類の配合量を、上記高分子分散剤の配合量との関係において、両者の配合比が該高分子分散剤：該糖類＝20：1～1：5となるように調整することにより、間欠吐出性が一層向上する。

【0049】また同様に、間欠吐出性を向上させるために、インクにN-メチル-2-ピロリドンや1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の窒素含有複素環化合物を配合することもできる。該窒素含有複素環化合物は、インク中に好ましくは0.01～10重量%配合さ

れ、更に好ましくは 0. 1 ~ 5 重量%配合される。

【0050】更に同様に、間欠吐出性を向上させるために、インクに非プロトン性極性溶媒を配合することもできる。該非プロトン性極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、及びスルホランのうち一種又は二種以上を用いることが好ましい。該非プロトン性極性溶媒は、インク中に好ましくは 0. 0 1 ~ 1 0 重量%配合され、更に好ましくは 0. 1 ~ 5 重量%配合される。

【0051】間欠吐出性を向上させ得るこれらポリエチレングリコールジサルフェート塩、糖類、窒素含有複素環化合物、及び非プロトン性極性溶媒は、平均粒径が 0. 0 5 ~ 3 μm である上記顔料と併用することにより間欠吐出性が更に一層向上する。

【0052】また、インクの定着性を向上させるために、アクリル系、水性ウレタン系、スチレン-ブタジエン系、ポリエステル系等のエマルジョンを配合することが好ましい。とりわけ、アクリル-ウレタン共重合体エマルジョンを配合することが好ましい。該エマルジョンとしては、アクリル-ウレタンブロック共重合体（アクリル鎖からなる主鎖の側鎖にウレタンがグラフトした共重合体）エマルジョンを用いることが好ましい。該エマルジョンにおける共重合体の重量平均分子量は 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 であることが好ましく、2 0 0 0 0 ~ 2 5 0 0 0 0 であることが更に好ましい。該エマルジョンは、固形分濃度として、インク中に 0. 0 1 ~ 1 0 重量%配合されることが好ましく、0. 0 5 ~ 5 重量%配合されることが更に好ましい。

【0053】同様に、インクの定着性を向上させるために重量平均分子量が 8 0 0 ~ 3 0 0 0 0 0 であるポリエチレンイミンを配合することもできる。該ポリエチレンイミンとしては、アクリル鎖からなる主鎖の側鎖にグラフトされたポリエチレンイミン、水酸化処理されたポリエチレンイミン、及び両性イオン化されたポリエチレンイミンのうち一種又は二種以上を用いることが好ましく、水酸化処理されたポリエチレンイミンを用いることが特に好ましい。該ポリエチレンイミンは、インク中に 0. 0 1 ~ 1 0 重量%配合されることが好ましく、0. 0 5 ~ 5 重量%配合されることが更に好ましい。

【0054】また、上記インクに更に必要に応じてシリコン系化合物等の消泡剤、クロロメチルフェノール系化合物等の防錆剤、EDTA等のキレート剤、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を配合することもできる。

【0055】上記インクは、印刷像の印字濃度、特に黒色の印字濃度を向上させ得る点から、その pH が 9. 5 ~ 1 3. 0 であることが好ましく、1 0. 0 ~ 1 2. 0 であることが更に好ましい。pH を上記範囲内とするためには、インクに pH 調整剤、例えばアミノアルコールを配合すればよい。該アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン（例えば、2-アミノエタノール）、トリエタノールアミン等を用いることが好ましい。

【0056】本発明の製造方法により製造されたインクは、インクジェット記録方式を用いたプリンターであれば、如何なるプリンターにおいても用いることができる。例えば、プリンターヘッドに配設された発熱抵抗素子のヒーター等による熱エネルギーを用いて記録を行う熱ジェット記録方式のプリンター、及びプリンターヘッドに配設された圧電素子を用いて記録を行う圧電素子記録方式のプリンターの何れにも使用することができる。

【0057】以下、実施例をもって本発明の有効性を例示する。しかしながら、本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。尚、以下の例中、「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ重量部及び重量%を表す。

【0058】〔実施例 1〕 先ず、下記の成分をディソルバーで 3 0 分間攪拌した。

・高分子分散剤 A	4 部
・ラウリル硫酸ナトリウム	4 部
・ジエチレングリコール	7 部
・モノエタノールアミン	1 部
・水	6 4 部

次いで、2 0 部のカーボンブラック（1 次粒子径 2 0 n m）を上記ディソルバー中に添加し、更に攪拌を 4 5 分間行い該カーボンブラック予備分散させて顔料分散物を得た。上記顔料分散物を超音波処理装置（BRANSO N 社製）中に入れて、出力 1 0 0 0 W、周波数 4 0 k H z、印加エネルギー 5 W / k g の条件で超音波処理を行った。この超音波処理を 3 回繰り返し顔料粒子を十分に分散させた。分散終了後の上記顔料分散物に、上記高分子分散剤 A、ラウリル硫酸ナトリウム、ジエチレングリコール、モノエタノールアミン、及び水を所定量添加して各成分の濃度が下記のようにになるように該顔料分散物を希釈し、更に希釈液を遠心分離機で遠心分離（2 5 0 0 G、2 0 分間）し、粗大粒子を除去してインクジェット記録用インクを得た。

・カーボンブラック	5 %
・高分子分散剤 A	2 %
・ラウリル硫酸ナトリウム	2 %
・ジエチレングリコール	7 %
・モノエタノールアミン	1 %
・水	8 3 %

尚、上記高分子分散剤 A は、メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコール（EO 付加数：1 2 0 個 / 分子）エステルとメタクリル酸ナトリウムとの共重合体である〔単量体のモル比（前者 / 後） = 3 0 / 7 0、表 3 参照〕。

【0059】得られたインクにおける顔料の分散性を評価するために、顔料の粒径分布の再現性を下記の方法で評価した。その結果を表 1 に示す。

【0060】〔顔料の粒径分布の再現性〕 つぶげージ（J I S K 5 4 0 0 5 0 μm ）を用いて 1 0 回計

測し、得られた計測値の分散度をV、つぶゲージのサイズをZとし、値E〔(V/Z)×100〕から下記の評価基準で顔料の粒径分布の再現性を評価した。

【0063】

【表2】

評価基準

0<E<5・・・・・・◎

5≤E<15・・・・・・○

15≤E<50・・・・・・△

50≤E・・・・・・×

【0061】【実施例2及び3並びに比較例1及び2】

超音波処理の条件をそれぞれ250W、40kHz（実施例2）、2000W、40kHz（実施例3）、200W、40kHz（比較例1）、及び1000W、15kHz（比較例2）とする以外は実施例1と同様にしてインクを製造した。得られたインクについて実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。尚、実施例及び比較例における顔料及び高分子分散剤の種類及び配合量は表2及び表3に示す通りである。

【0064】

【表3】

【0062】

【表1】

		粒径分布の再現性
実施例	1	◎
	2	○
	3	◎
比較例	1	×
	2	×

顔料	A	カーボンブラック（一次粒子径：20nm）
	B	C. I. ピグメント・レッド81：1（一次粒子径：40nm）
	C	C. I. ピグメント・ブルー15：1（一次粒子径：30nm）
高分子分散剤	A	メタクリル酸のメトキシポリエチレングリコール（EO付加数：120個/分子）エステルとメタクリル酸ナトリウムの共重合体 【単量体のモル比（前者/後者）=30/70】
	B	スチレンとアクリル酸ナトリウムとの共重合体 【単量体の重量比（前者/後者）=30/70】

【0065】表1に示す結果から明らかな通り、特定範囲の出力及び周波数の条件下における超音波処理により顔料粒子を分散させて得られた実施例1～3のインクは、比較例で得られたインクに比して顔料の粒径分布の再現性に優れるものであることが分かる。

【0066】

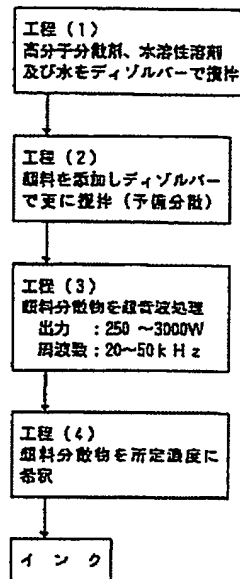
【発明の効果】本発明の製造方法によれば、顔料の分散

性が非常に向上し、且つ粒径が均一となるように顔料を分散させることができ、顔料の粒径分布の再現性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインクジェット記録用インクの製造方法の一実施形態のプロセスを表すフローチャートである。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 祥一
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 若林 繁美
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 辻井 善明
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 會田 健二
栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)